

ASPHALT EPOXY RESIN COMPOSITION

BEST AVAILABLE COPY

Patent number: JP10182982
Publication date: 1998-07-07
Inventor: TONISHI TOMOJI; FUJITANI ATSUSHI; KOBAYASHI TAKAYUKI
Applicant: SHOWA SHELL SEKIYU
Classification:
- **International:** C08L95/00; C08K5/09; C08G59/42; C08L95/00; C08L63/00; C08L57/04
- **European:**
Application number: JP19960356236 19961225
Priority number(s): JP19960356236 19961225

[Report a data error here](#)

Abstract of JP10182982

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an asphalt-epoxy resin composition that can retain resistances to wearing, fluidity and load, has improved workability due to its prolonged pot life and is improved in its flexibility at low temperature, as for asphalt for pavement. **SOLUTION:** This asphalt epoxy resin composition has a dynamic stability of 2,000-7,500 times/mm in a wheel tracking test relating to an asphalt-epoxy resin 24 hours after the completion of operation for mixing asphalt and an epoxy resin, the Marshall stability of 2.5-7.0kN according to the Marshall stability test and an elongation of $\geq 200\%$ at 0 deg.C in the tensile test after perfect hardening. This composition comprises (a) 78-90wt.% of asphalt, (b) 4-6wt.% of an epoxy resin, (c) 3-8wt.% of an epoxy curing agent, (d) 2-9wt.% of a maleinized thermoplastic elastomer and/or thermoplastic resin, where (a)+(b)+(c)+(d)=100wt.%.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(51)Int.Cl.⁶
 C 08 L 95/00
 C 08 K 5/09
 // C 08 G 59/42
 (C 08 L 95/00
 63:00

識別記号

F I
 C 08 L 95/00
 C 08 K 5/09
 C 08 G 59/42

審査請求 未請求 請求項の数4 FD (全10頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平8-356236

(22)出願日 平成8年(1996)12月25日

(71)出願人 000186913
 昭和シェル石油株式会社
 東京都港区台場二丁目3番2号
 (72)発明者 遠西 智次
 東京都港区台場2丁目3番2号 昭和シェ
 ル石油株式会社内
 (72)発明者 藤谷 篤
 東京都港区台場2丁目3番2号 昭和シェ
 ル石油株式会社内
 (72)発明者 小林 孝行
 東京都港区台場2丁目3番2号 昭和シェ
 ル石油株式会社内
 (74)代理人 弁理士 友松 英爾 (外1名)

(54)【発明の名称】 アスファルトエポキシ樹脂組成物

(57)【要約】

【課題】 補装用アスファルトに関し、アスファルト混合物の耐摩耗性、耐流動性、耐荷重性を確保し、かつ可使時間を長くすることによる施工性が向上し、低温時のたわみ性を改善させたアスファルトエポキシ樹脂組成物を提供すること。

【解決手段】 アスファルトとエポキシ樹脂の混合操作が終了した時点から24時間後のアスファルトエポキシ樹脂に関するホイールトラッキング試験の動的安定度2,000~7,500回/mmで、マーシャル安定度試験のマーシャル安定度が2.5~7.0kNであり、かつ完全硬化後のアスファルトエポキシ樹脂組成物の0℃での引張り試験伸び率が200%以上であることを特徴とするアスファルトエポキシ樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 アスファルトとエポキシ樹脂の混合操作が終了した時点から 24 時間後のアスファルトエポキシ樹脂に関するホイールラッキング試験の動的安定度 2,000～7,500 回/mm で、マーシャル安定度試験のマーシャル安定度が 2.5～7.0 kN であり、かつ完全硬化後のアスファルトエポキシ樹脂組成物の 0 ℃ での引張り試験伸び率が 200% 以上であることを特徴とするアスファルトエポキシ樹脂組成物。

【請求項 2】 前記アスファルトエポキシ樹脂組成物が、(a) アスファルト 78～90 重量%、(b) エポキシ樹脂 4～6 重量%、(c) エポキシ用硬化剤 3～8 重量%、(d) マレイン化された熱可塑性エラストマーおよび／または熱可塑性樹脂 2～9 重量% [(a) + (b) + (c) + (d) = 100 重量%] の割合で存在するものである請求項 1 記載のアスファルトエポキシ樹脂組成物。

【請求項 3】 前記エポキシ樹脂が、グリシジルエステル型エポキシ樹脂を含むものであり、かつグリシジルエステル型エポキシ樹脂のアスファルトエポキシ樹脂組成物中に占める割合が全体の 1 重量% 以上である請求項 1 または 2 記載のアスファルトエポキシ樹脂組成物。

【請求項 4】 前記エポキシ用硬化剤が、カルボン酸である請求項 1、2 または 3 記載のアスファルトエポキシ樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、耐流動性、耐摩耗性、耐荷重性、施工性および低温時の耐クラック性に優れた舗装用アスファルトエポキシ樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来技術】 アスファルトは、道路用の舗装や防水などの広範囲な分野で使用されている。一般に道路舗装材として使用されているアスファルトは夏季の高温気象条件下では軟化して流動し易く、冬季の低温気象条件下では硬くなり、たわみ性が低下するため、耐流動性、耐摩耗性、耐荷重性、施工性および低温時の耐クラック性の向上が望まれている。

【0003】 また、雨天時の走行安全性の確保や交通騒音低減といった機能を有する排水性舗装用に用いるアスファルト組成物は、大きな空隙率を有するために、更なる耐流動性、耐摩耗性、耐荷重性を要求されている。

【0004】 排水性舗装に関しては、高規格幹線道路を中心に年々増えつつあり、技術的には、高粘度改質アスファルトの改良、配合設計手法の検討、施工技術の向上等多くの機関で行われ、高耐久性・高機能性排水性舗装に対する有用な知見が多く得られている。しかしながら、車両荷重や高温気象条件により発生する、空隙つぶれやわだち掘れに基因除す排水性舗装の機能低下の問題

がある。

【0005】 道路舗装用アスファルトを改良するための有用な手段として、アスファルトエポキシ樹脂とエポキシ樹脂硬化剤とを配合する方法は、耐流動性、耐摩耗性、耐荷重性やたわみ性の向上に優れている。しかし、一般にエポキシ樹脂とアスファルトとは相溶性が悪く、長期間加熱貯蔵した場合には両者が相分離してしまう問題がある。

【0006】 さらに、アスファルトエポキシ樹脂組成物は、熱可塑性の改質材が添加された高粘度アスファルトと比較して、耐久性の優れた混合物を得ることができるが、可使時間〔混合時点から舗設（通常は初期転圧）〕が可能であるポットライフが短く低温時の弾力性が小さい等の問題点が指摘されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、舗装用アスファルトに関し、アスファルト混合物の耐摩耗性、耐流動性、耐荷重性を確保し、かつ可使時間を長くすることによる施工性が向上し、低温時のたわみ性を改善させたアスファルトエポキシ樹脂組成物を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明は、アスファルトとエポキシ樹脂の混合操作が終了した時点から 24 時間後のアスファルトエポキシ樹脂に関するホイールラッキング試験の動的安定度 2,000～7,500 回/mm で、マーシャル安定度試験のマーシャル安定度が 2.5～7.0 kN であり、かつ完全硬化後のアスファルトエポキシ樹脂組成物の 0 ℃ での引張り試験伸び率が 200% 以上であることを特徴とするアスファルトエポキシ樹脂組成物に関する。

【0009】 前記アスファルトとエポキシ樹脂の混合操作が終了した時点から 24 時間後のアスファルトエポキシ樹脂の性状を測定する方法において、ホイールラッキング試験の動的安定度は、昭和 63 年 11 月 10 日社団法人日本道路協会発行「舗装試験法便覧」第 539～555 頁記載の方法に準じて求めたものであり、またマーシャル安定度試験は同書第 506～513 頁記載の方法に準じて求めたものである。

【0010】 (マーシャル安定度試験)

(1) 混合物の配合

アスファルト舗装要綱記載の排水性舗装用アスファルト混合物の標準的な粒度を用いた。骨材の最大粒径は 13 mm であり、空隙率は 20% である。 (2) 骨材配合

6 号碎石 84 重量%

粗目砂 11 重量%

石粉 5 重量%

合成粒度を表 1 に示す。骨材配合量を 995 g とした。

【表 1】

ふるい目 (mm)	通過重量 (%)
19.0	100.0
13.2	96.0
4.75	24.7
2.36	16.0
0.60	10.6
0.30	8.2
0.15	6.0
0.075	4.7

(3) 結合材量 (アスファルト量)

骨材と結合材の合計量の 5.0 重量%、すなわち骨材 9.5 g に対し 52.4 g である。

(4) 締固め

90 分間養生後、直ちに片面 50 回、両面 100 回オートランマーでつき固める。

【0011】(ホイールトラッキング試験)

(1) 混合物の配合

マーシャル安定度試験と同様である。

(2) 骨材配合

マーシャル安定度試験と同様である。但し、骨材配合量は、8600 g とした。

(3) 結合材量 (アスファルト量)

骨材と結合材の合計量の 5.0 重量%、すなわち骨材 8600 g に対し 452.6 g。

(4) 締固め

90 分間養生後、直ちに締め固める。

【0012】また、完全硬化後のアスファルトエポキシ樹脂組成物の 0℃での引張り試験伸び率は、JIS K 6301において、ダンベル 2 号、0℃で求めた値である。

【0013】前記アスファルトエポキシ樹脂組成物は、(a) アスファルト 78~90 重量%、(b) エポキシ樹脂 4~6 重量%、(c) エポキシ用硬化剤 3~8 重量%、(d) マレイン化された熱可塑性エラストマーおよび/または熱可塑性樹脂 2~9 重量% [(a) + (b) + (c) + (d) = 100 重量%] の割合で存在するものであることが好ましい。

【0014】前記エポキシ樹脂としては、種々のエポキシ樹脂が使用できるが、とりわけエポキシ樹脂としてグリシジルエステル型エポキシ樹脂を前記アスファルトエポキシ樹脂に対して 1 重量% 以上含有するものであることが好ましい。

【0015】また、グリシジルエステル型エポキシ樹脂については特に制限はないが、ヘキサヒドロ無水フタル

酸型、テトラヒドロ無水フタル酸型、ダイマー酸型、p-オキシ安息香酸型などが好ましい。更に好ましくは、上記グリシジルエステル型エポキシ樹脂であって、エポキシ当量が 150~1300 であるものが好ましい。

【0016】本発明に使用するエポキシ樹脂の硬化剤は、カルボン酸であれば特に制限はない。すなわち脂肪族鎖状カルボン酸、脂肪族環状カルボン酸、芳香族カルボン酸などを用いることができる。例えば、好ましい硬化剤として脂肪族カルボン酸のダイマー酸・トリマー酸・モノマー酸などが挙げられる。これらのカルボン酸は単独又は混合物の形で使用される。好ましくは、モノマー酸としては炭素数 18、分子量 283~287 のものであり、ダイマー酸としては炭素数 36、分子量 563~567 のものであり、トリマー酸としては炭素数 54、分子量 848~852 のものである。

【0017】本発明に使用する熱可塑性エラストマーまたは熱可塑性樹脂は無水マレイン酸で変性したもの用いることができる。具体的には

- ①マレイン化エチレン・エチルアクリレート共重合体 (E-EA-MAH樹脂)
- ②マレイン化エチレン・酢酸ビニル共重合体 (マレイン化 EVA樹脂)
- ③マレイン化ポリプロピレン樹脂
- ④マレイン化ポリエチレン樹脂
- ⑤マレイン酸変性ステレン-エチレン/ブチレン-ステレンブロック共重合体 (マレイン酸変性 S E B S) を挙げることができる。

【0018】本発明で使用するアスファルトとしては、ストレートアスファルト、ブローンアスファルト及び/または改質アスファルトを用いることができる。

【0019】

【実施例】以下に実施例および比較例を挙げて説明するが、本発明はこれにより限定されるものではない。

【0020】以下の実施例および比較例で用いる個々の成分の物性は、下記のとおりである。

アスファルト: 軟化点 64.0~66.0℃、

密度 (15℃) 1.061~1.064 g/cm³、

引火点 352~358℃

石油オイル : 100℃動粘度 55.0 ~ 70 m²/s、
密度 (15℃) 0.977 ~ 0.978 g/cm³、
引火点 254℃

エポキシ用硬化剤 : モノマー酸は炭素数 18、分子量 283 ~ 287
ダイマー酸は炭素数 36、分子量 563 ~ 567
トリマー酸は炭素数 54、分子量 848 ~ 852

熱可塑性エラストマーおよび熱可塑性樹脂 :

E-EA-MAH樹脂は住友化学工業(株)のHX-8210
マレイン化EVA樹脂は三井デュポン・ポリケミカル(株)のHPR
/VR101
マレイン化ポリプロピレン樹脂は三洋化成工業(株)のユーメックス
1010
マレイン化ポリエチレン樹脂は三洋化成工業(株)のユーメックス
2000
マレイン化SEBSはシェルジャパン(株)のFG1901

【0021】実施例1~7

表2~4に示すように、アスファルト 56.31~58.94重量%、石油オイル 23.27~24.35重量%、硬化剤にモノマー酸 0.11~0.25重量%、ダイマー酸 2.49~5.75重量%、トリマー酸 0.54~5.75重量%、熱可塑性エラストマーおよび熱可塑性樹脂にマレイン化SEBS 6.51~6.82重量%、E-EA-MAH樹脂 1.87~1.95重量%を用い、エポキシ樹脂にビスフェノールA型樹脂およびグリシジルエステル型樹脂を表2~4に示す配合で混合したものを実施例1~7とし、グリシジルエステル型樹脂を用いないものや所定量以下のものを比較例1~2とし、それぞれ硬化後引張り試験を行った。その結果を表2~4に示す。

【0022】混合方法と供試体の作成

(1) 温度を180℃に保ったアスファルト 56.31~58.94重量%および石油オイル 23.27~24.35重量%にエポキシ硬化剤 3.14~7.24重量%、マレイン化SEBS 6.51~6.82重量%、E-EA-MAH樹脂 1.87~1.95重量%を添加

し、攪拌機を使用し、均一に混合して得られるアスファルトをアスファルトエポキシA液(以下A液)とした。

(2) ビスフェノールA型樹脂とグリシジルエステル樹脂を80℃に保ち、攪拌機を使用して混合することにより得られたものをアスファルトエポキシB液(以下B液)とした。

(3) 温度を170℃に保ったA液(9.2.5重量%)と80℃に保ったエポキシ樹脂(以下B液)(4.8重量%)を1分間攪拌して混合して、アスファルトエポキシ樹脂組成物を作成した。作成したアスファルトエポキシ樹脂組成物は、JIS K 6301で示されるダンベル2号供試体が作成できるような容器に流し込み、当該組成物を硬化させるために170℃で90分間、恒温層内で供試体を養生し、更に120℃で24時間供試体を養生させた。養生後、JIS K 6301に従い試験を行った。ただし、試験は0℃で行うため供試体を0℃で1時間養生してから試験を実施した。

【0023】

【表2】

材 料	実施例 1	実施例 2	実施例 3
アスファルト	56. 93	57. 26	57. 60
石油オイル	23. 52	23. 66	23. 80
マレイン化SEBS	6. 59	6. 63	6. 66
E-EA-MAH	1. 88	1. 89	1. 90
モノマー酸	0. 22	0. 20	0. 18
ダイマー酸	4. 99	4. 57	4. 16
トリマー酸	1. 08	0. 99	0. 90
ビスフェノールA型	3. 60	2. 88	2. 40
グリシジルエステル型	1. 20	1. 92	2. 40
引張り伸び率(%)	200	300	700
可使時間(分)	70	80	90

【0024】

【表3】

材 料	実施例 4	実施例 5	実施例 6
アスファルト	57. 94	58. 27	58. 60
石油オイル	23. 94	24. 08	24. 22
マレイン化SEBS	6. 70	6. 74	6. 78
E-EA-MAH	1. 91	1. 92	1. 93
モノマー酸	0. 16	0. 14	0. 13
ダイマー酸	3. 74	3. 33	2. 91
トリマー酸	0. 81	0. 72	0. 63
ビスフェノールA型	1. 92	1. 20	0. 48
グリシジルエステル型	2. 88	3. 60	4. 32
引張り伸び率(%)	780	900	1000以上
可使時間(分)	100	120	160

【0025】

【表4】

材 料	実施例 7	比較例 1	比較例 2
アスファルト	58.94	56.31	56.62
石油オイル	24.35	23.27	23.39
マレイン化SEBS	6.82	6.51	6.55
E-EA-MAH	1.95	1.87	1.88
モノマー酸	0.11	0.25	0.23
ダイマー酸	2.49	5.75	5.37
トリマー酸	0.54	1.24	1.16
ビスフェノールA型	0.00	4.80	4.32
グリシジルエステル型	4.80	0.00	0.48
引張り伸び率(%)	1000以上	10	12
可使時間(分)	180	45	60

【0026】実施例8～17、比較例3

- (1) 温度を180℃に保ったアスファルトおよび石油オイル中に、硬化剤および熱可塑性エラストマー・熱可塑性樹脂を添加し（それぞれの配合割合は表5～8に示した）、攪拌機を用いて3時間混合しA液とした。
- (2) 一方、ビスフェノールA型エポキシ樹脂とグリシジルエステル型エポキシ樹脂とを80℃で均一に混合し（それぞれの配合割合は表5～8に示した）、B液とした。
- (3) アスファルトエポキシ樹脂組成物の作製は、温度を170℃に保ったA液(95.2重量%)と温度を80℃に保ったB液(4.8重量%)を1分間攪拌した。アスファルトエポキシ樹脂組成物作製後、直ちに温度を180℃に保った骨材とアスファルトエポキシ樹脂組成

物を混合した。混合後、エポキシアスファルト混合物をマーシャル安定度試験用供試体型枠あるいはホイールトラッキング試験用供試体型枠に入れ、温度を170℃に保ったオープンの中にそれぞれの供試体型枠ごと入れ、90分間養生した。90分間養生後、オープンから取り出しマーシャル安定度試験用供試体およびホイールトラッキング試験用供試体を170℃で締め固めた。結果を表5～8に示す。

実施例組成物の可使時間は、いずれも50分以上であった。なお、可使時間とは、アスファルトエポキシ樹脂組成物の粘度が2400mPa・sに達するまでの時間を示す。

【0027】

【表5】

組成		実施例 8	実施例 9	実施例 10
A 液	アスファルト	59. 98	57. 60	61. 88
	石油オイル	25. 23	23. 80	25. 23
	E-EA-MAH樹脂	4. 76	1. 90	2. 86
	マレイン化EVA樹脂			
	マレイン化ポリプロピレン樹脂			
	マレイン化ポリエチレン樹脂			
	マレイン化SEBS		6. 66	
	モノマー酸	0. 18	0. 18	0. 18
	ダイマー酸	4. 16	4. 16	4. 16
B 液	トリマー酸	0. 90	0. 90	0. 90
	ビスフェノールA型	2. 40	2. 40	2. 40
	グリシジルエステル型	2. 40	2. 40	2. 40
動的安定度 (回/mm) *1		3600	5750	2800
マーシャル安定度 (kN) *2		3. 5	6. 0	2. 9
引張り伸び率 (%)		650	720	400

*1、*2は、アスファルトとエポキシ樹脂および骨材を混合後170℃で90分、常温で24時間養生後の強度を示す。

【0028】

【表6】

組成		実施例 11	実施例 12	実施例 13
A 液	アスファルト	59. 50	59. 50	59. 50
	石油オイル	24. 75	24. 75	24. 75
	E-EA-MAH樹脂	3. 81		3. 81
	マレイン化EVA樹脂			
	マレイン化ポリプロピレン樹脂	1. 90		1. 90
	マレイン化ポリエチレン樹脂			
	マレイン化SEBS		5. 71	
	モノマー酸	0. 18	0. 18	0. 18
	ダイマー酸	4. 16	4. 16	4. 16
B 液	トリマー酸	0. 90	0. 90	0. 90
	ビスフェノールA型	2. 40	2. 40	2. 40
	グリシジルエステル型	2. 40	2. 40	2. 40
動的安定度 (回/mm) *1		5200	4800	5600
マーシャル安定度 (kN) *2		5. 5	5. 2	5. 8
引張り伸び率 (%)		600	660	570

【0029】

【表7】

組成		実施例14	実施例15	実施例16
A 液	アスファルト	57.12	59.50	59.50
	石油オイル	23.32	24.75	21.89
	E-EA-MAH樹脂	3.81		2.86
	マレイン化EVA樹脂		5.71	5.71
	マレイン化ポリプロピレン樹脂	1.90		
	マレイン化ポリエチレン樹脂			
	マレイン化SEBS	3.81		
	モノマー酸	0.18	0.18	0.18
	ダイマー酸	4.16	4.16	4.16
	トリマー酸	0.90	0.90	0.90
B 液	ビスフェノールA型	2.40	2.40	2.40
	グリシジルエステル型	2.40	2.40	2.40
動的安定度 (回/mm) *1		6200	4200	5800
マーシャル安定度 (kN) *2		6.3	4.9	6.1
引張り伸び率 (%)		900	650	720

【0030】

【表8】

組成		実施例17	比較例3
A 液	アスファルト	56.65	64.26
	石油オイル	24.75	25.70
	E-EA-MAH樹脂	1.90	
	マレイン化EVA樹脂	4.76	
	マレイン化ポリプロピレン樹脂		
	マレイン化ポリエチレン樹脂		
	マレイン化SEBS	1.90	
	モノマー酸	0.18	0.18
	ダイマー酸	4.16	4.16
	トリマー酸	0.90	0.90
B 液	ビスフェノールA型	2.40	2.40
	グリシジルエステル型	2.40	2.40
動的安定度 (回/mm) *1		5600	1200
マーシャル安定度 (kN) *2		6.0	1.3
引張り伸び率 (%)		700	150

【0031】

【効果】

(1) 本発明により、引張り伸び率が増加するため、低温時のたわみ性が向上し、道路に使用されたときのひび割れに対する抵抗性が高い。

(2) 本発明により、従来のアスファルトエポキシ硬化剤の欠点とされていた加熱アスファルト中のエポキシ

樹脂の硬化速度を緩和することができる。したがって、製造したアスファルト混合物の現場へ搬入から締固めまで、従来のアスファルトエポキシ樹脂組成物と比較し、施工時間が延長され施工性が改善される。また、請求項4の発明では一般的にエポキシ樹脂の硬化剤として用いられるアミン系硬化剤を含んでいないため、施工時の高温加熱状態においても刺激臭がなく、環境面、労働衛生

面で問題が少ない。

(3) 本発明によるアスファルトエポキシ樹脂組成物は、従来のアスファルトエポキシ樹脂組成物に比べ初期強度が高い。従来のアスファルトエポキシ樹脂組成物は、初期強度（アスファルトとエポキシ樹脂および骨材

を混合後170℃で90分、常温で24時間養生後の強度）が低いために施工直後の交通解放時の車両通過に伴い、わだちぼれが発生する可能性が高かった。本発明を実施することにより施工直後の交通解放時の車両通過に伴う、初期わだちぼれの発生の可能性が少なくなる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁶

C 0 8 L 57:04)

識別記号

F I

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)